

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005088

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-083713
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 3 7 1 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 0 8 3 7 1 3
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人科学技術振興機構

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	RX05P08
【提出日】	平成16年 3月22日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 35/34
【発明者】	
【住所又は居所】	福岡県春日市春日公園3-3 アーベイン春日公園2-305
【氏名】	大瀧 倫卓
【特許出願人】	
【識別番号】	503360115
【氏名又は名称】	独立行政法人科学技術振興機構
【代理人】	
【識別番号】	100108671
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西 義之
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	048541
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

熱電材料の焼結体を作製するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を混合し、これを焼結する際に、雰囲気を不活性気体、還元性気体、あるいは制御された酸化性気体とすることで、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料の微粒子を気化させることにより、連続した緻密なマトリックス中に該微粒子が気化することによって形成された平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な閉気孔が分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造する方法。

【請求項 2】

熱電材料の焼結体を作製するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を混合し、これを焼結する際に、微粒子が気化する温度よりも低い温度で焼結して、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、微粒子が気化する温度よりも高い温度で焼結して、空孔形成材料の微粒子を気化させることにより、連続した緻密なマトリックス中に該微粒子が気化することによって形成された平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な閉気孔が分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造する方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微細な閉気孔を分散した多孔質熱電材料の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細な閉気孔を分散した多孔質熱電材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

将来にわたるエネルギーの安定確保は人類社会の最大の課題である。熱電発電は、産業廃熱などの未利用エネルギーを電気エネルギーに変換し回収できる環境調和型の省エネルギー技術として注目を集めている。現在、熱電材料として実用化されている Bi_2Te_3 等はすべて非酸化物であり、それらを構成する重元素による環境汚染や素子の劣化、原料・精錬・製造・リサイクルにかかわるコストなどの問題は未解決である。酸化物系熱電材料は、耐酸化性・耐熱性・化学的安定性に優れ、製造が容易で低コストのプロセスも確立しており、広範囲に実用化可能であることから、その性能向上が注目されている。本発明者らは、 ZnO 系酸化物や NaCo_2O_4 系酸化物熱電材料を見出し、この材料に係わる発明を特許出願した（特許文献1、2）。

【0003】

従来、熱電材料の熱電性能指数を高める方法の一つとして材料を多孔質化させる方法が知られており、例えば、半導体材料内部にフォノンや電子との相互作用が顕著になる程度の大きさ及び間隔の多数の空孔を導入して多孔質化し、密度の低下に伴う熱伝導率の減少や熱電能の増加によって熱電変換性能指数を増加させた熱電変換材料（特許文献3）や仕事関数が 4eV 以下である無機化合物及びC希土構造を有する Al_2O_3 型酸化物の少なくとも1種を含有する焼結体からなり、かつ、気孔率が $3\sim 90\%$ である熱電変換材料（特許文献4）が知られている。

【0004】

【特許文献1】 特開平8-186293

【特許文献2】 特開平12-068721号公報

【特許文献3】 特許第2958451号公報

【特許文献4】 特開平11-97751号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

固体の熱電現象を利用する熱電変換には、固体素子材料の導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ から $Z = S^2 \sigma / \kappa$ で表される性能指数 Z の値が高いことが必要である。従って、素子材料には高い σ と低い κ が要求されるが、材料の κ を低減するために用いられてきた従来技術、例えば、(1)材料の結晶格子点を重元素で部分置換する、(2)材料内部に微粒子を分散させる、(3)材料を多孔質化させる、などの手法では、 κ が低下すると同時に σ も低下してしまうため、熱電材料には適用できない。

【0006】

前記の特許文献3（特許第2958451号公報）記載の材料の製法は単結晶基板などを陽極反応によりエッチングすることにより多孔質化するものであり、特許文献4（特開平11-97751号公報）記載の材料の製法は、原料粉末に有機バインダーを添加混合し、成形し、ついで焼成する方法で多孔質化するものである。

【0007】

しかし、このように、通常の多孔体製造技術では、外部に開口した閉気孔が多数生成するため、固体部分の連続性は閉気孔の空隙部分で切断される。このため、連続した電気伝導経路が確保できず、多孔質化の進行と共に導電率 σ も大幅に低下する。また、特許文献4に記載される方法で製造される熱電材料は連続閉気孔中の熱電子放出による電子ガス伝導に基づいているために真空中でしか所期の効果が得られない。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、熱電材料の焼結体を作製するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の有機ポリマーやカーボンなどの微粒子を混合し、これを焼結する際に雰囲気の不活性気体、還元性気体、あるいは制御された酸化性気体とすることで、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料の微粒子を気化させることにより、連続した緻密なマトリックス中に該微粒子が気化することによって形成された平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な閉気孔が多数分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造する方法、である。

【0009】

また、本発明は、熱電材料の焼結体を作製するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を混合し、これを焼結する際に、微粒子が気化する温度よりも低い温度で焼結して、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、微粒子が気化する温度よりも高い温度で焼結して、空孔形成材料の微粒子を気化させることにより、連続した緻密なマトリックス中に該微粒子が気化することによって形成された平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な閉気孔が分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造する方法、である。

【0010】

本発明者らが見出した ZnO 系酸化物熱電材料は、電気的な熱電性能が酸化物中最大であり既存材料に匹敵するが、熱伝導率が非常に高いため、総合性能は実用水準の3割にとどまっていた。本発明は、 ZnO 系の中で最も優れた電気的性能を示す $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ (Zn-Al)を母相として、微小閉気孔が緻密マトリックス中に分散した閉気孔（ナノボイド）構造の導入によりフォノン熱伝導率の低減を図り、熱電性能の向上を実現した。 ZnO 系の熱伝導率はフォノンによる寄与が支配的なので、フォノン散乱の選択的増強によって熱伝導率のみを低減し、性能を実用水準まで向上させることが可能となった。

【発明の効果】

【0011】

本発明の熱電材料は、同じ素子材料を用いて導電率はほとんど変化せず、性能指数 Z を向上させることができるため、従来は採算性の点で使用できなかった分野での熱利用発電が可能となり、エネルギー利用効率の向上や二酸化炭素排出量の抑制に貢献する。さらに、使用時には外部の雰囲気の影響を受けないため、空気中で使用することに何の問題もない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明では、熱電材料を製造する際に、空孔形成材料（void forming agent:VFA）として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の有機ポリマー微粒子やカーボン微粒子など、ある温度及び／又は雰囲気中で気化しうるような微粒子を熱電材料の原料粉末に混合する。さらに、この混合粉末を成型し、これを焼結する際に、微粒子が気化する温度よりも低い温度及び／又は空孔形成材料が気化しにくい雰囲気中で空孔形成材料を気化させずに保持したまま材料の焼結を進行させる。

【0013】

空孔形成材料が気化しにくい雰囲気は、酸化性の空孔形成材料であれば不活性気体、還元性気体、あるいは酸素分圧を空気より低い値に抑えた酸化性（酸素含有）気体のような制御された酸化性気体によって形成する。これにより焼結原料からなる固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料を気化させることにより、連続した緻密な固体マトリックスの内部に外部との連続部を持たない粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な閉気孔が多数分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造することが可能となる。固体部分の緻密化が進行した後は、十分な高温、あるいは雰囲気の変更などにより十分に気化を進行させることができる。また、途中で温度や雰囲気を不連続に変更しなくても、例えば窒素ガス雰囲気中で連続的に昇温することによっても上記と同じ効果が得られる。

【0014】

このような焼結法を採用せずに、有機ポリマー微粒子やカーボン微粒子を原料粉末に混合して単純に焼結しただけでは、焼結が進行する前に微粒子が気化するため、微粒子が大きい、あるいは微粒子量が多い場合は閉気孔が多数生成し、導電率が極端に低下して、性能は劣悪になる。

【0015】

本発明の方法において、対象とする熱電材料は、酸化物系に限られず、不活性雰囲気や還元雰囲気で焼結可能な材料であれば合金系でもよい。微粒子の粒径が $1\mu\text{m}$ より大きいと緻密マトリックスの連続性を確保するのが難しくなる。また、微粒子としての入手の容易性、原料への混合の容易性などにより微粒子の下限の大きさは制約される。小さな孔が沢山あいている方がより有効であるが、有機ポリマー微粒子やカーボン微粒子は高温酸化雰囲気で気化、例えば 200°C 以上の酸化性雰囲気で酸素と反応することによってガス化し焼結体外へ拡散して消散して多数の微小な閉気孔が形成される。したがって、微粒子としては、有機ポリマー微粒子やカーボン微粒子に限られず、高温酸化雰囲気で消失するものであれば他の物質でもよい。

【0016】

これらの微粒子は原料との混合物に占める容積割合で $1\sim 50\%$ 、好ましくは $5\sim 20\%$ とする。微粒子が 1 容量%より少ない場合は、得られる閉気孔が少ないため、空隙部分の体積率が小さく、全体が緻密な焼結体とほぼ同一化してしまい、微粒子添加の効果がなくなる。

【0017】

本発明の方法において、焼結体は連続した緻密マトリックスとすることによって閉気孔率は 15% 以下、より好ましくは 10% 以下となる。閉気孔率は 1% 程度から効果が見られる 90% 程度まで可能であるが、それを超えると導電率が 1 桁以上下がってしまうので好ましくない。閉気孔の大きさは微粒子の大きさとほぼ対応する。気孔内に発生するガスは高温における焼結・緻密化の過程で固体部分を拡散して焼結体内部から消散する。焼結完了後は室温に温度が下がるので閉気孔内は真空に近い状態が保持されているものと推測される。

【0018】

本発明の方法で得られる熱電材料の大部分は連続した緻密体であるため電気伝導経路は切断されておらず、さらに微小な閉気孔の存在による断面積の減少は無視できるほど小さいため、微小な閉気孔のない緻密焼結体と比較して導電率 σ の値はほとんど低下しない一方で、微小な閉気孔の分散により熱伝導率 κ を大幅に低減することができ、そのため性能指数 Z が顕著に向上する効果が得られる。

【0019】

多孔質酸化物においては、ゼーベック係数 S がその温度依存性において特徴的な極大ピークを示すことが知られており、これは細孔の影響によると考えられている。本発明においても、多孔質化した材料では同様にゼーベック係数 S の極大ピークが観測され、結果として性能指数 Z はさらに向上する効果が得られる。

【0020】

例えば、 ZnO 系酸化物熱電材料の焼結時に空孔形成材料(VFA)として例えば、PMMA粒子を加え不活性雰囲気下で焼結を行うことにより、 Zn-Al の焼結がある程度進行してからVFAが気化消散されるため、連続した緻密マトリックスが形成され高い導電率を保つことができる。VFA添加試料は 900K 付近でSeebeck係数が負の極大を示し、それにより電気的性能が向上する。平均径 145nm の閉気孔(ナノポイド)の分散によって熱伝導率を最大 35% 低減でき、ナノポイド構造の導入によって熱電性能を向上できる。

【実施例1】

【0021】

閉気孔を導入するための空孔形成材料(void forming agent, VFA)として、平均粒径が 150nm , 430nm , 1800nm のポリメタクリル酸メチル(PMMA)粒子を酸化物粉末(ZnO と γ -アルミナの $\text{Zn}:\text{Al}=98:2$ の混合物)に対し $1, 5, 10, 15\text{wt}\%$ 添加した。これらの試料を N_2 雰囲気下 1400°C で 10h 焼結した。

【0022】

比較例1

雰囲気を大気中とした以外、実施例1と同じ条件で焼結した。

【0023】

実施例1及び比較例1で得られた焼結体について以下の測定を行った。導電率 s は直流四端子法で、Seebeck係数 S は大気中で定常法によって測定した。破断面と研磨面のSEM観察を行い、焼結体の焼結密度はアルキメデス法で測定した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法で測定した。

【0024】

図1に、平均粒径が150nmのVFAを10wt%添加した場合に実施例1及び比較例1で得られた $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ の導電率 s の温度依存性を示す。両者の値はほぼ等しく、高温域では N_2 下で焼結した Zn-Al の方が少し高い。図2に示すように、Seebeck係数 S は負であり、 N_2 下で焼結した試料は900K付近に負の極大を示す。図3に、出力因子 S^2s を示す。図1、図2の結果を反映して、 N_2 下で焼結した試料の方が大気中で焼結したものより大きな最大値を示している。

【0025】

図4に、母相である Zn-Al とVFAを添加し N_2 下で焼結を行った試料の熱伝導率 k を示す。VFAを添加した試料の k は全温度域において低下し、室温で35%、760℃の高温でも30%低減している。図5に、熱電性能指数を示す。VFAを添加しても、大気中で焼結を行った試料はほぼ完全に緻密化するが、 N_2 下で焼結を行った試料は図6に示す研磨面のSEM写真に見られるように、緻密な ZnO マトリックス中に70~220nm(平均径145nm)の微細な閉気孔(ナノボイド)が分散していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0026】

従来の熱電材料は性能指数 Z の値が十分ではないため、限定された分野における熱利用発電や電子冷却などに用いられてきた。特に、安価で安全な酸化物熱電材料を使用することが切望されていながら、酸化物材料の性能が低いために実現してこなかった、自動車などの移動体熱源や廃棄物処理施設、各種産業分野において、多孔質酸化物熱電材料を用いた排熱回収発電が実現可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ の導電率 s の温度依存性を示すグラフである。

【図2】実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ のSeebeck係数の温度依存性を示すグラフである。

【図3】実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ の出力因子 S^2s の温度依存性を示すグラフである。

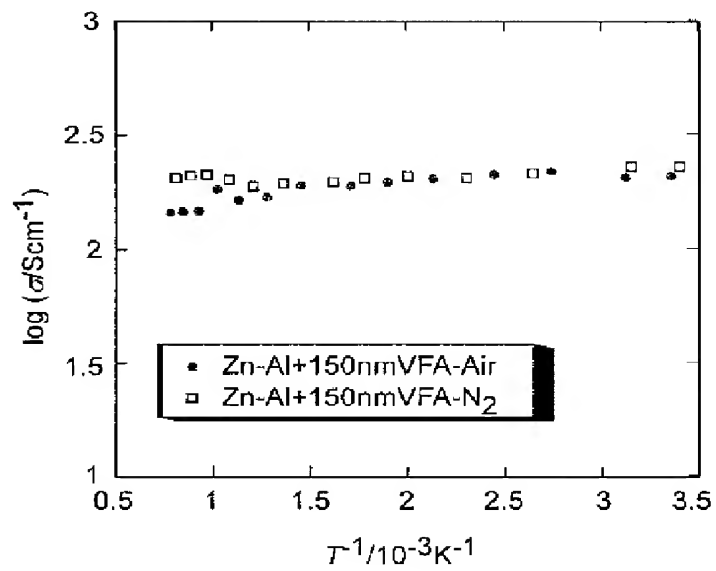
【図4】実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ の熱伝導率 k の温度依存性を示すグラフである。

【図5】実施例1及び比較例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ の熱電性能指数の温度依存性を示すグラフである。

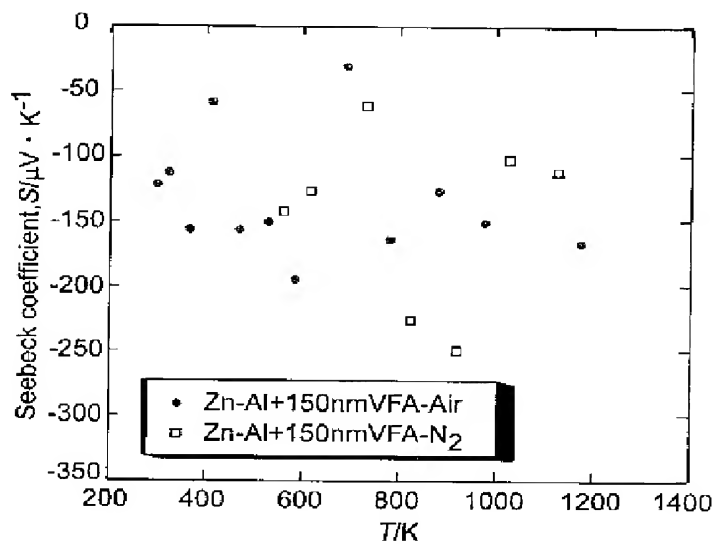
【図6】実施例1で製造された $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.020}$ の研磨面を示す図面代用SEM写真である。

【書類名】 図面

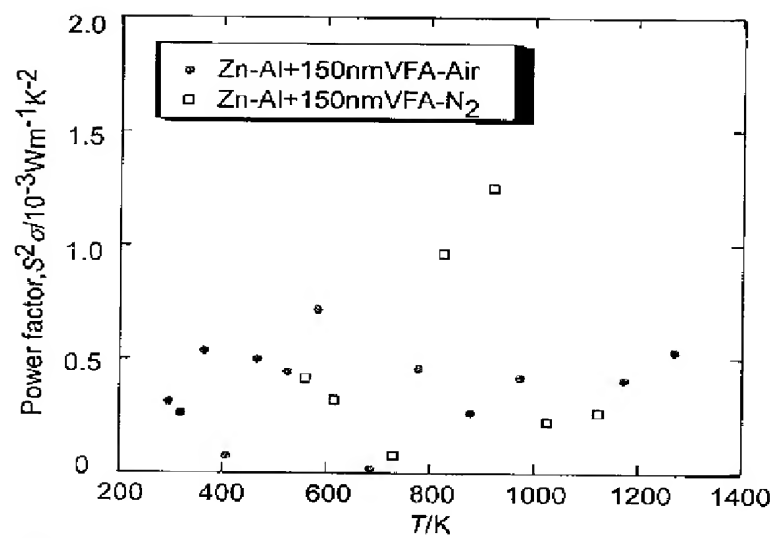
【図 1】



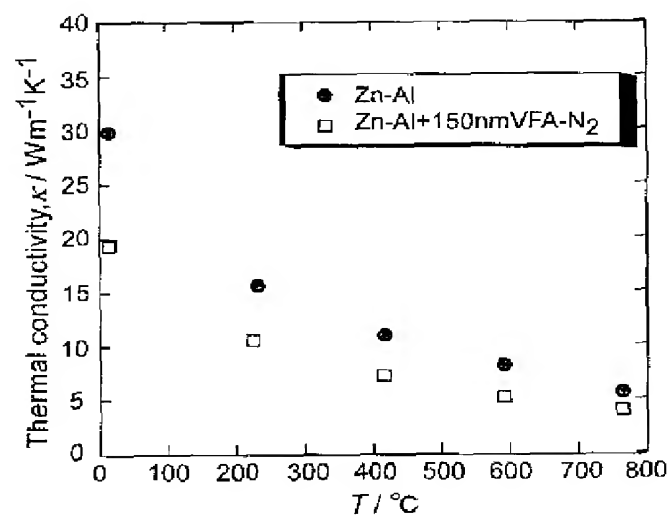
【図 2】



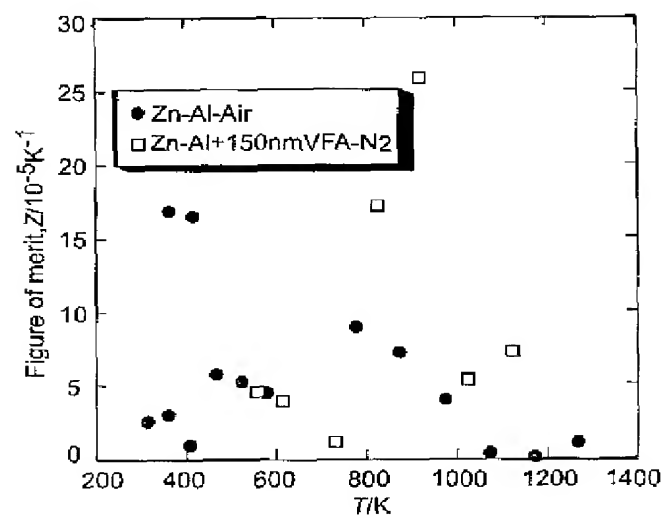
【图 3】



【图 4】



【图 5】



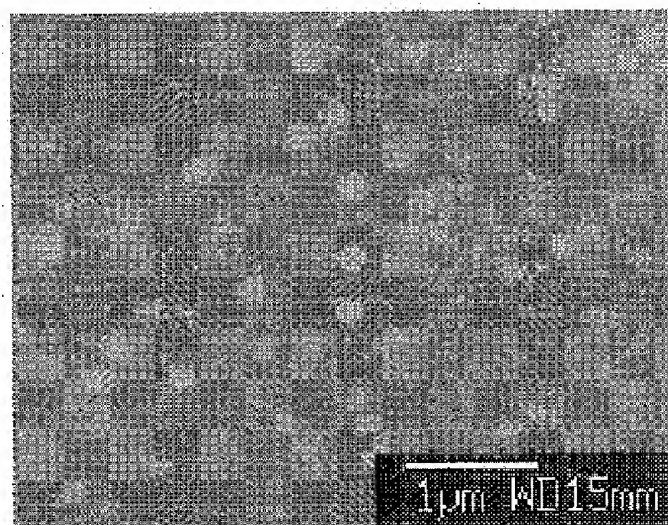


Fig.1 SEM image of Zn-Al+150nmVFA (10wt%) sintered under inert atmosphere.

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、熱電材料の熱電性能指数を高める方法の一つとして材料を多孔質化させる方法が知られているが、通常の多孔体製造技術では、外部に開口した開気孔が多数生成するため、固体部分の連続性は開気孔の空隙部分で切断される。このため、連続した電気伝導経路が確保できず、多孔質化の進行と共に導電率 σ も大幅に低下する。

【解決手段】 熱電材料の焼結体を作製するに当たり、原料粉末に空孔形成材料として粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を混合し、焼結する際に、焼結雰囲気や焼結温度の制御によって、原料粉末の焼結により形成される固体部分の緻密化が進行した後に、空孔形成材料の微粒子を気化させることにより、平均孔径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細な閉気孔が分散した構造を有する多孔質熱電材料を製造する。

【選択図】 図4

出願人履歴

5 0 3 3 6 0 1 1 5

20031001

新規登録

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

独立行政法人 科学技術振興機構

5 0 3 3 6 0 1 1 5

20040401

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

独立行政法人科学技術振興機構